

Grenzflächenaktive Polyhydroxyverbindungen. VII¹⁾

Über Umsetzungen von D-Galactose und 1,2-3,4-Di-O-isopropyliden-galactopyranose mit n-Octylisocyanat

Von H. BERTSCH, E. ULSPERGER und W. GERHARDT²⁾

Inhaltsübersicht

In der vorliegenden Arbeit wird über die Synthese von N-n-Octyl-carbaminsäure-D-galactopyranose-ester (6) berichtet, der einmal direkt aus D-Galactose und n-Octylisocyanat und zum anderen Male über ein Derivat der Galactose, die 1,2-3,4-Di-O-isopropyliden-galactopyranose hergestellt wird. Die erhaltenen Produkte werden in Form ihrer Phenylhydrazone verglichen.

In den Kreis unserer Untersuchungen über die Umsetzung von Monosacchariden mit n-Alkylisocyanaten wurde auch Galactose einbezogen. Die im Vergleich zu anderen Hexosen weniger gute Löslichkeit in Wasser ließ darauf schließen, daß auch ihre Derivate, im Gegensatz zu den aus Fructose gewonnenen, schwerer löslich sind. Hierdurch waren bei der Isolierung und Reinigung der Reaktionsprodukte gewisse Vorteile zu erwarten.

Diese Arbeit sollte zur Klärung der unterschiedlichen Reaktionsfähigkeit primärer und sekundärer Hydroxylgruppen beitragen.

Aus der Reihe langkettiger n-Alkylisocyanate wurde für die Umsetzung n-Octylisocyanat ausgewählt, um Produkte zu erhalten, die sich mit bereits dargestellten Octylurethanen anderer Monosaccharide vergleichen lassen.

Über Umsetzungen von Galactose mit Isocyanaten ist lediglich eine Arbeit von L. MAQUENNE und W. GOODWIN³⁾ bekannt geworden. Diese Autoren haben Galactose mit Phenylisocyanat zu einem Pentacarbanilat umgesetzt.

Analog zu unserer vorhergehenden Arbeit¹⁾ wurde einmal D-Galactose (I) mit n-Octylisocyanat (II) zu einem N-n-Octyl-carbaminsäure-D-

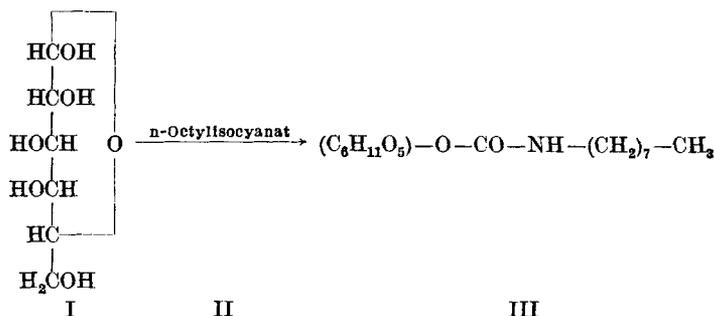
¹⁾ VI. Mitteilung: H. BERTSCH, E. ULSPERGER u. W. GERHARDT, J. prakt. Chem. [4] **11**, 203 (1960).

²⁾ Teil der Dissertat. W. GERHARDT, Leipzig 1960.

³⁾ L. MAQUENNE u. W. GOODWIN, Bull. Soc. chim. (3) **31**, 430 (1904).

galactopyranose-mono-ester (III) (Isomerengemisch), zum anderen Male 1,2-3,4-Di-O-isopropyliden-D-galactopyranose (IV) gleichfalls mit n-Octylisocyanat (II) zu N-n-Octyl-carbamin-säure-(1,2-3,4-di-O-isopropyliden-galactopyranose)-ester (6) (V) umgesetzt, letzterer durch Abspaltung der beiden Acetonreste zu N-n-Octyl-carbaminsäure-D-galactopyranose-ester (6) (VI) verseift und beide auf verschiedenem Wege dargestellten Galactoseurethane (III und VI) in Form ihrer Phenylhydrazone verglichen.

Umsetzung von D-Galactose (I) mit n-Octylisocyanat (II)



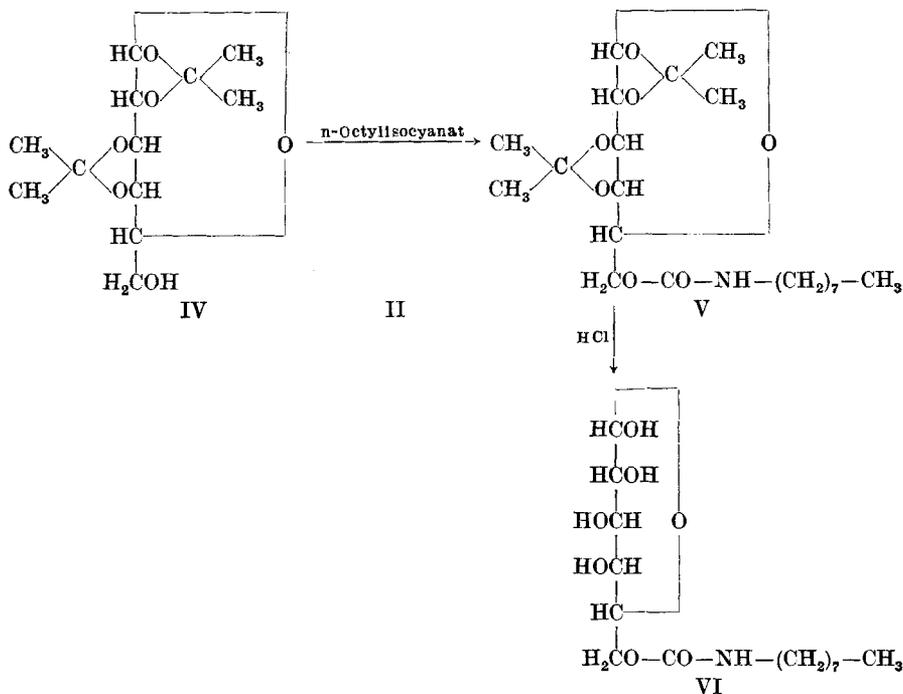
Auf Grund der bisherigen Untersuchungsergebnisse¹⁾⁴⁾ wurde Galactose (I) mit Octylisocyanat (II) unter folgenden Reaktionsbedingungen umgesetzt:

- Molverhältnis (Galactose/Octylisocyanat): 3:1
- Lösungsmittel: Dimethylformamid
- Temperatur: 90 °C
- Reaktionsdauer: 5 Stunden
- Katalysator: 0,1% Triäthylamin (bezogen auf Isocyanatmenge).

Umsetzung von Diacetongalactose (IV) mit Octylisocyanat (II)

In früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, daß primäre Zuckerhydroxyle gegenüber sekundären, mit Isocyanaten vorrangig reagieren. Diese Erkenntnisse berechtigen zur Annahme, daß bei der Umsetzung von Galactose der Zucker mit Octylisocyanat vorzugsweise in 6-Stellung reagiert. Durch Umsetzung von Diacetongalactose (IV) mit Octylisocyanat (II) und nachfolgende Abspaltung der Acetonreste bot sich eine Möglichkeit, diese Annahme zu bestätigen. Diacetongalactose wurde nach einer Vorschrift von H. VAN GRUNENBERG, C. BREDT und

⁴⁾ III. Mitteilung: H. BERTSCH, E. ULSPERGER, W. GERHARDT u. M. BOCK, J. prakt. Chem. [4] 11, 108 (1960).



W. FREUDENBERG⁵⁾ dargestellt, die Umsetzung mit Octylisocyanat in Benzol durchgeführt und ein Produkt isoliert, das durch Destillation im Vakuum gereinigt, aber wie die Diacetongalactose nur als Sirup erhalten werden konnte. Nach Abspaltung der Acetonreste mittels Salzsäure gelang es, das gesuchte Urethan (VI) zu isolieren.

Vergleich der Urethane (III) und (VI)

Das in einer Direktreaktion gewonnene Urethan (III) wurde mit jenem über das Diacetonderivat der Galactose gewonnene (VI) in Form der Phenylhydrazone verglichen. Beide Phenylhydrazone erwiesen sich als identisch. Ihr Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression. Damit konnte bewiesen werden, daß die Galactoseurethane (III und VI) identisch sind. Diese Ergebnisse zeigen, daß nicht nur primäre Zuckerhydroxyle vorrangig gegenüber sekundären reagieren, sondern daß selbst sekundäre Hydroxylgruppen, die durch Halbacetalisierung einer Aldehydgruppe hervorgehen und im allgemeinen gegenüber allen anderen

⁵⁾ H. VAN GRUNENBERG, C. BREDT u. W. FREUDENBERG, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1507 (1938).

alkoholischen Zuckerhydroxylen eine erhöhte Reaktionsfähigkeit aufweisen, keine Sonderstellung bezüglich der Reaktionsfähigkeit mit Isocyanaten einnehmen.

Arbeitsvorschriften

Darstellung von Galactoseoctylurethan (III): 110 g getrocknete Galactose werden bei 100 °C in 900 cm³ Dimethylformamid gelöst, diese Lösung mit 32 g Octylisocyanat versetzt und nach Zugabe von 0,5 cm³ Triäthylamin 5 Stunden lang auf 90 °C erhitzt. Anschließend wird das Dimethylformamid im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in 200 cm³ Aceton aufgenommen, aufgeköcht und vom zurückbleibenden Zucker abgefrittet. Nach Klärung mit Tierkohle wird die urethanhaltige Acetonlösung im Vakuum zur vollständigen Trockne eingedampft, wobei ein gelblich gefärbter Sirup zurückbleibt. Er wird in 500 cm³ natriumchloridhaltigem Wasser (20 g) gelöst, dieser Lösung durch Ausschütteln mit Äther der in einer Nebenreaktion entstehende Harnstoff und aus dem verbleibenden 2-Phasensystem durch Ausschütteln mit n-Butanol das Urethan entzogen. Die Butanollösung wird wiederum im Vakuum zur Trockne eingedampft, der sirupöse Rückstand in 600 cm³ Wasser aufgenommen, wobei sich der Carbaminsäureester nach einiger Zeit als ölige Schicht am Boden absetzt. Im Verlaufe von einigen Tagen kristallisiert er in feinen Kristallnadeln aus, die faserförmig immer länger wachsen, bis das gesamte Produkt gallertartig erstarrt. Es wird vom überschüssigen Wasser durch Dekantieren abgetrennt und im Vakuumexsikkator getrocknet. Die außerordentlich große Hygroskopizität dieses Urethans erschwert die weitere Reinigung erheblich. Es gelang durch Umfällen aus Butanollösung mit Äther/Petroläther ein festes Produkt zu erhalten, von dem auch ein Schmelzpunkt annähernd bestimmt werden konnte. Es erweicht bei 120–123 °C und schmilzt zwischen 160–164 °C unter Zersetzung.

Mikroanalyse: C₁₅H₃₁O₈N 353,43

ber.: C = 53,61%	gef.: C = 52,38%
H = 8,71%	H = 8,14%
N = 4,18%	N = 4,14%

Umsetzung von Galactoseoctylurethan (III) mit Phenylhydrazin: Zu einer Lösung von 0,84 g vorstehender Verbindung in 10 cm³ abs. Alkohol fügt man 10 cm³ Wasser, in dem 0,4 g Phenylhydrazinhydrochlorid und 0,6 g Natriumacetat gelöst sind. Nach kurzer Zeit fällt ein gelblich gefärbtes Produkt aus, das abgefrittet und mit Wasser nachgewaschen wird. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol erhält man farblos prismatische Säulen, die bei 185,5–186,5 °C schmelzen. Ausbeute 60%.

Mikroanalyse: C₂₁H₃₅O₆N₃ 425,53

ber.: C = 59,27%	gef.: C = 59,62%
H = 8,29%	H = 8,20%
N = 9,88%	N = 9,95%

Darstellung von Diacetongalactose-octylurethan (V): 46 g nach H. VAN GRUNENBERG, C. BREDT und W. FREUDENBERG hergestellte Diacetongalactose vom Kp_{0,5} = 117,5–118,5 °C werden mit 130 g Octylisocyanat versetzt und 5 Stunden lang auf 175 °C Ölbadtemperatur erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand einer fraktionierten Destillation unterworfen. Das Diacetongalactose-octylurethan destilliert bei 219,5–220,5 °C und 0,3 mm. n_D²⁰ = 1,4666. Ausbeute 85% d. Th.

Mikroanalyse: $C_{21}H_{37}O_7N$ 415,53

ber.: C = 60,70%

H = 8,98%

N = 3,38%

gef.: C = 61,10%

H = 8,73%

N = 3,38%

Darstellung von Galactose-octylurethan (6) (VI): 21 g = 0,05 Mole Diacetongalactose-octylurethan (6) werden mit 30 cm³ konz. Salzsäure bei einer Temperatur von 5 °C in einem Becherglas so lange verrieben, bis nahezu vollständige Lösung eingetreten ist. Nach 10 Minuten verdünnt man mit 30 cm³ Wasser und filtriert von ungelösten Anteilen. Die Lösung wird mit 1500 cm³ Wasser versetzt, einige Zeit stehen gelassen, bis sich das Urethan als gelblich gefärbtes Öl am Boden abgesetzt hat. Es wird abgetrennt, zweimal mit je 200 cm³ Äther behandelt und in Alkohol gelöst, dem man Silbercarbonat zur vollständigen Neutralisation der Salzsäure zufügt. Nach Filtration wird auf dem Wasserbad der Alkohol entfernt und das Rohprodukt aus Wasser umkristallisiert. Es weist die gleichen Eigenschaften wie jenes aus Galactose und Octylisocyanat gewonnene auf.

Umsetzung von Galactose-octylurethan (6) mit Phenylhydrazin: Entsprechend der Umsetzung von Galactose-urethan (III) mit Phenylhydrazin wird Galactose-octylurethan (VI) umgesetzt und das Hydrazon in 92proz. Ausbeute erhalten. Glänzende Säulen vom Schmelzpunkt 185–186 °C (Alkohol/Wasser).

Der Mischschmelzpunkt mit dem aus Galactoseurethan (III) gewonnenen Phenylhydrazon zeigt keine Depression.

Zusammenfassung

Bei der Umsetzung von Galactose mit Octylisocyanat in Dimethylformamid wurde ein Urethan erhalten, das vorzugsweise in 6-Stellung des Zuckers substituiert ist. Die Konstitution wurde durch Vergleich mit einem Syntheseprodukt ermittelt, das über die Diacetonverbindung der Galactose hergestellt wurde.

Berlin-Adlershof, Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Januar 1960.